

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

---

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USP 10)**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b>  <b>B32B 31/00, 31/30, 15/08</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 93/24324</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 9. Dezember 1993 (09.12.93)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP93/01371 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 1. Juni 1993 (01.06.93)	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CA, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 42 18 369.3      4. Juni 1992 (04.06.92)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/ DE]; Glasuritstraße 1, D-4400 Münster (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> KIRIAZIS, Leonidas [DE/DE]; Scharnhorststraße 49 A, D-4400 Münster (DE).		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING A METAL-PLASTIC FILM COMPOSITE MATERIAL, METAL-PLASTIC FILM COMPOSITE MATERIAL PRODUCED ACCORDING TO SAID PROCESS AND ITS USE FOR PRODUCING PACKAGING CONTAINERS  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES METALL-KUNSTSTOFFFOLIE-VERBUNDES, NACH DIESEM VERFAHREN HERGESTELLTER METALLKUNSTSTOFFFOLIE-VERBUND SOWIE DESSEN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON VERPACKUNGSBEHÄLTERN  <b>(57) Abstract</b>  A process is disclosed for producing a metal-plastic film composite material by sheet die extrusion of a statistical polypropylene copolymer into a plastic film. After leaving the sheet die, the polypropylene is cooled by means of cooling cylinders and the plastic film thus obtained is laminated onto at least one of the main surfaces of a metal sheet. The process is characterized in that the polypropylene copolymer is directly cooled after leaving the sheet die of the extruder down to temperatures between 0 °C and 15 °C. Once the plastic film has been laminated onto the metal sheet by means of a solvent-containing or aqueous adhesive, the metal-plastic film composite material thus obtained is cooled down to temperatures from 0 °C to 25 °C, when the film is laminated onto the metal sheet at temperatures above the melting point of the polypropylene copolymer, or when the plastic film is laminated onto the metal sheet by means of a coextruded bonding agent the metal-plastic film composite material thus obtained is cooled down to temperatures from 0 °C to 25 °C. Also disclosed is a metal-plastic film composite material produced according to this process and its use for producing packaging containers.		

(57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Metall-Kunststoffolie-Verbundes durch Breitschlitzdüsenextrusion von statistischem Polypropylen-copolymerisat zu einer Kunststoffolie, wobei nach dem Austritt des Polypropylens aus der Breitschlitzdüse mittels Kühlwalzen abgekühlt wird und die erhaltene Kunststoffolie auf mindestens eine der Hauptoberflächen eines Metallblechs auflaminiert wird, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß das Polypropylen-copolymerisat direkt nach dem Austritt aus der Breitschlitzdüse des Extruders auf Temperaturen zwischen 0 °C und 15 °C abgeschreckt wird und nach dem Auflaminieren der Kunststoffolie auf das Metallblech mittels eines lösemittelhaltigen oder wäßrigen Klebstoffes der erhaltene Metall-Kunststoffolie-Verbund auf Temperaturen von 0 °C bis 25 °C abgekühlt wird, wenn das Laminiere der Folie auf das Metallblech bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Polypropylen-copolymerisats erfolgt, bzw. nach dem Auflaminieren der Kunststoffolie auf das Metallblech mittels eines coextrudierten Haftvermittlers der erhaltene Metall-Kunststoffolie-Verbund auf Temperaturen von 0 °C bis 25 °C abgekühlt wird. Die Erfindung betrifft weiterhin die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Metall-Folie-Verbund und deren Verwendung zur Herstellung von Verpackungsbehältern.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Mongo	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

10   **Verfahren zur Herstellung eines Metall-Kunststoffolie-**  
     **Verbundes, nach diesem Verfahren hergestellter Metall-**  
     **Kunststoffolie-Verbund sowie dessen Verwendung zur Her-**  
     **stellung von Verpackungsbehältern**

15

     Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur  
     Herstellung eines Metall-Kunststoffolie-Verbundes durch  
     Breitschlitzdüsenextrusion von statistischem Polypropy-  
     lencopolymerisat zu einer Kunststoffolie, wobei nach  
20   dem Austritt des Polypropylens aus der Breitschlitzdüse  
     mittels Kühlwalzen abgekühlt wird und die erhaltene  
     Kunststoffolie auf mindestens eine der Hauptoberflächen  
     eines Metallblechs auflaminiert wird. Die Erfindung be-  
     trifft weiterhin nach dem erfindungsgemäßen Verfahren  
25   hergestellte Metall-Kunststoffolie-Verbunde sowie die  
     Verwendung dieser Verbunde zur Herstellung von Ver-  
     packungsbehältern.

     Zur Herstellung einer Dose oder eines Verschlusses für  
30   den Einsatz als Verpackungsmaterial, insbesondere für  
     die Verpackung von Lebensmitteln, werden Bleche aus  
     Weißblech, chromatiertem Stahl wie ECCS (electrolytic  
     chromium-coated steel) und Aluminium in Tafel- oder  
     Bandform beschichtet. Die Lackschicht wirkt als Schutz-  
35   schicht, um das Metall vor dem Angriff des Füllgutes

und daraus resultierender Korrosion einerseits zu schützen und um andererseits eine Beeinflussung des Füllgutes durch Korrosionsprodukte des Metalles zu verhindern. Selbstverständlich darf es auch durch die

5 Lackschicht selbst, etwa durch herausgelöste Lackbestandteile, zu keiner Beeinflussung bzw. Beeinträchtigung des Füllgutes kommen, weder bei der im Anschluß an die Abfüllung durchgeführten Sterilisierung des Füllgutes noch bei der anschließenden Lagerung der verpack-

10 ten Güter, insbesondere Lebensmittel.

Weiterhin müssen die Lacke derart aufgebaut sein, daß sie den bei der Weiterverarbeitung der beschichteten Bleche zu den Dosen oder Verschlüssen auftretenden

15 mechanischen Beanspruchungen, etwa beim Verformen, Stanzen, Bördeln, Sicken u.ä. der Bleche, standhalten.

Außerdem müssen aufgrund von hohen Lösemittelemissionen beim Trocknen der Lackschicht Vorkehrungen getroffen

20 werden, diese Emissionen und die damit verbundene Umweltbelastung so gering wie möglich zu halten.

Als vorteilhaftes Verfahren für die Beschichtung von Blechen, die insbesondere zur Herstellung von Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden, hat sich die

25 Folienbeschichtung von Metallblechen erwiesen. So ist beispielsweise in der DE-OS 3 128 641 ein Verfahren zur Herstellung von Laminaten für Lebensmittelverpackungen beschrieben, bei dem das Metallblech und ein thermoplastischer Harzfilm zusammen mit einem zwischen diesen

30 Schichten angeordneten Klebstoff auf Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polyolefins auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Klebstoffes aufgeheizt und dann unter Anwendung von Druck zusammen abgekühlt

werden, wodurch der Metall-Kunststoff-Verbund hergestellt wird.

Weiterhin sind auch aus der DE-OS 2 912 023, der  
5 ~~GB-A-2027391 und der EP-B-31701-Lamine und aus diesen~~  
Laminaten hergestellte Lebensmittelverpackungsbehälter,  
insbesondere Beutel, bekannt.

10 Metall-Kunststoff-Verbunde werden auch zum Beispiel zu  
Ventiltellerträgern für Aerosoldosen gestanzt.

Die Folien für Metall-Kunststoffolie-Lamine werden  
üblicherweise in einem Extrusionsverfahren hergestellt,  
bei dem Extruder mit Thermoplasten in Form von Pulvern  
15 oder Granulaten beschickt werden, das Material homoge-  
nisiert, plastifiziert, mit Hilfe von Schnecken trans-  
portiert und durch eine formgebende Düse im Spritzkopf  
gepreßt wird. Für die Herstellung von Polypropylenfo-  
lien ist insbesondere das Breitschlitzdüsenextrusions-  
20 verfahren (Chill-roll-Verfahren) geeignet, bei dem die  
Masse aus einem breiten Schlitz (Düsenspalt) austritt.  
Bei diesem Extrusionsverfahren tritt die Schmelze heiß  
aus der sogenannten Breitschlitzdüse, und die gebilde-  
ten Folien laufen direkt anschließend über eine Kühl-  
25 walze oder über mehrere Kühlwalzen und werden dabei ab-  
gekühlt. Nach dem Abkühlen der Folien erfolgt die Rand-  
beschneidung, die Folien werden dann üblicherweise  
Corona-vorbehandelt und anschließend aufgewickelt.

30 Es ist bekannt, daß die Kühlwalzentemperatur die  
Kristallinität und damit die optischen und mechanischen  
Eigenschaften der Folien beeinflußt, wobei niedrige  
Kühlwalzentemperaturen zu Folien mit höherer Transpa-  
renz und Zähigkeit, jedoch mit geringerer Steifigkeit  
35 und höherer Blockneigung führen. Es ist jedoch weiter-

hin bekannt, daß das Abschrecken von Folien zu Spannungen führen kann. Übliche Kühlmittelzulauftemperaturen liegen zwischen 15°C und 30°C.

- 5 In üblichen Chill-roll-Anlagen werden Polypropylen-Mono- und Coexfolien hergestellt, wobei die Kühlwalzen auf Temperaturen oberhalb von 20°C gekühlt werden. Bei derart hergestellten, auf Metall laminierten Folien tritt das Problem auf, daß die Lamine nach  
10 dem Stanzen erheblichen Weißbruch zeigen. Die Weißbruchneigung derartig hergestellter Metall-Folie-Verbunde ist besonders ausgeprägt bei Kunststofffolien auf Basis von statistischen Polypropylencopolymerisaten.
- 15 Aus der EP-B-312 309 schließlich ist ein Verfahren bekannt zur Herstellung von Metall-Polypropylen-Laminaten, bei dem eine Polypropylenfolie auf ein Metallblech laminiert und auf eine über den Schmelzpunkt des Polypropylens liegende Temperatur erhitzt wird, wobei das  
20 Laminat anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wird durch Fluten mit kalter Flüssigkeit. Die Vorteile des bekannten Verfahrens sind darin zu sehen, daß Unebenheiten der Beschichtung unterdrückt werden. Bei dem aus der EP-B-312 309 bekannten Verfahren tritt jedoch das  
25 Problem auf, daß die derart hergestellten Lamine nicht völlig weißbruchfrei sind.

- Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Metall-Kunststoff-Verbunden auf Basis von Polypropylen-Random-Copolymerisaten zu entwickeln, bei dem Verbunde ohne Weißbruch, die sich zur Herstellung von Verpackungsbehältern, insbesondere für den Lebensmittelsektor, eignen, hergestellt werden. Die Metall-Kunststoff-Verbunde  
30 sollten hervorragende Barriere-Eigenschaften besitzen,
- 35



wobei unter Barriere-Eigenschaften eine geringe Lichtdurchlässigkeit, geringe Wasserdampf-Durchlässigkeit und allgemein eine geringe Gasdurchlässigkeit verstanden werden sollen. Die Verbunde sollten insbesondere zur Verpackung von Lebensmitteln und Genußmitteln geeignet sein.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Metall-Kunststoffolie-Verbundes durch Breitschlitzdüsenextrusion von statistischem Polypropylencopolymerisat zu einer Kunststoffolie, wobei nach dem Austritt des Polypropylens aus der Breitschlitzdüse mittels Kühlwalzen abgekühlt wird und die erhaltene Kunststoffolie auf ein Metallblech auflaminiert wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Polypropylencopolymerisat direkt nach dem Austritt aus der Breitschlitzdüse des Extruders auf Temperaturen zwischen 0°C und 15°C abgeschreckt wird und nach dem Auflaminieren der Kunststoffolie auf das Metallblech mittels eines lösemittelhaltigen oder wäßrigen Klebstoffes der erhaltene Metall-Kunststoffolie-Verbund auf Temperaturen von 0°C bis 25°C abgekühlt wird, wenn das Laminieren der Folie auf das Metallblech bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Polypropylencopolymerisates der Kunststoffolie erfolgt, bzw. nach dem Auflaminieren der Kunststoffolie auf das Metallblech mittels eines coextrudierten Haftvermittlers der erhaltene Metall-Kunststoffolie-Verbund auf Temperaturen von 0°C bis 25°C abgekühlt wird.

Bevorzugt wird dabei das extrudierte Polypropylencopolymerisat direkt nach dem Austritt aus der Breitschlitzdüse des Extruders auf Temperaturen im Bereich von 5°C bis 10°C abgeschreckt.

Es war überraschend und nicht vorhersehbar, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine Spannungen der Folien auftreten und die Folien bzw. die Metall-Kunststoffolie-Verbunde nach dem Stanzen keinen Weißbruch mehr aufweisen.

Gemäß dem vorliegenden Verfahren werden z.B. folgende Kühlmittel zur Walzenkühlung nach der Breitschlitzdüsenextrusion verwendet: Wasser, Wasser-Viehsalz-Mischungen, Kühlmittel beispielsweise auf der Basis von Ethylenglykol, z. B. das auf dem Markt unter der Bezeichnung Glysantin<sup>®</sup> (BASF AG) erhältliche Kühlmittel.

Die Kühlmittelzulauftemperaturen liegen im Bereich von 0 °C bis 15 °C. Aufgrund der Dicke der extrudierten Folien im Bereich von üblicherweise 10 bis 250 µm und der üblichen hohen Produktionsgeschwindigkeiten werden die aus der Breitschlitzdüse austretenden Polypropylen-Random-Copolymerisat-Folien daher unmittelbar auf Temperaturen zwischen 0°C und 15°C gebracht.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten statistischen Polypropylen-copolymerisate sind Random-Copolymerisate aus 92 bis 99 Gew.-% Propylen und 1 bis 8 Gew.-% Comonomeren, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerenzusammensetzung. Geeignete Comonomere sind C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>-, bevorzugt C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>- $\alpha$ -Monoolefine, wie beispielsweise Ethen, Buten-1, 4-Methylpenten-1, Hexen-1, n-Okten-1, n-Decen-1 sowie n-Dodecen-1. Derartige Polypropylen-Copolymerisate sind gut bekannt und in einer Vielzahl auf dem Markt erhältlich, zum Beispiel unter der Bezeichnung Novolen der Firma BASF AG. Die statistischen Copolymerisate sind beispielsweise herstellbar in dem in der DE-A-37 30 022 beschriebenen Verfahren. Sie haben einen Schmelzindex

MFI 230°C/2,16 Kp im Bereich von 4 bis 12 g/10 min  
(gemessen nach DIN 53 735).

Die aus den Polypropylen-Random-Copolymerisaten erhält-  
5 ~~lichen Folien dienen als thermoplastische Deckschicht~~  
des Metall-Kunststoffolie-Verbundes. Selbstverständlich  
können auch zusammengesetzte Folien, die erhalten  
werden durch gemeinsames Extrudieren von mindestens  
zwei unterschiedlichen Harzen, als Deckschicht des Ver-  
10 bundes verwendet werden. So können die statistischen  
Polypropylen-Copolymerisate beispielsweise mit anderen  
Random-Copolymerisaten oder mit Polypropylen-Homopoly-  
merisaten oder auch mit weiteren Polyolefinen, Polyami-  
den, Polyestern, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid  
15 und Polycarbonaten gemischt und zusammen extrudiert  
werden. Die bevorzugte thermoplastische Folie, die die  
innerste Schicht (dies ist die mit den Füllgütern in  
Kontakt stehende Schicht) des Metall-Kunststoffolie-  
Verbundes darstellt, umfaßt jedoch ausschließlich Poly-  
20 propylen-Random-Copolymerisate.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden besonders be-  
vorzugt als Basismaterial für die Kunststoffolien sta-  
tistische Polypropylen-Copolymerisate verwendet, die  
25 erhalten werden durch Random-Copolymerisation von 1 bis  
4 Gew.-% Ethylen und 99 bis 96 Gew.-% Propylen, jeweils  
bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerenzusammen-  
setzung. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter  
Verwendung dieser Copolymerisate hergestellten Metall-  
30 Kunststoffolie-Verbunde weisen keinerlei Weißblech nach  
dem Stanzen auf.

Die thermoplastischen Polypropylen-Copolymerisat-Folien  
enthalten üblicherweise noch Additive, wie zum Beispiel  
35 innere und äußere Gleitmittel, Antiblockmittel, Stabi-

lisatoren, Antioxidantien, Pigmente, Kristallisationshilfsmittel und dergleichen. Diese Additive werden in den für die Herstellung, Verarbeitung, Konfektionierung und Anwendung notwendigen Mengen in Form von Pulver, Puder, Granulate oder einem direkt in dem Polymer eingearbeiteten Konzentrat eingesetzt. Nähere Angaben zu den üblicherweise eingesetzten Mengen und Beispiele für geeignete Additive sind beispielsweise dem Gächter-Müller, Kunststoffadditive, Carl-Hanser Verlag zu entnehmen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können Monofolien oder Mehrschichtfolien eingesetzt werden, die mittels eines lösemittelhaltigen oder wäßrigen Klebstoffes auf das Metallblech auflaminiert werden. Darüber hinaus ist es aber auch möglich, daß der Polypropylenkunststoff zusammen mit einem Haftvermittler coextrudiert wird und die erhaltene Coexfolie auf das Metallblech auflaminiert wird.

Die als Klebstoff oder als Haftvermittlerschicht in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymeren können sowohl Copolymere, Terpolymere, Pfropfcopolymere und Ionomere sein, mit der Maßgabe, daß sie Carboxyl- oder Anhydridgruppen oder Gruppen, die zu Carboxylgruppen hydrolysierbar sind, aufweisen und daß der Schmelzindex der Polymeren gemessen bei 190°C und einer Belastung von 2,16 kg zwischen 0,1 und 30 g/10 min., bevorzugt zwischen 0,2 und 25 g/min und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 20 g/10 min liegt.

Geeignete Co- bzw. Terpolymere sind herstellbar durch Copolymerisation von Ethylen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Maleinsäure

und Fumarsäure, den entsprechenden Anhydriden oder den entsprechenden Estern oder Halbestern mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkoholrest, wie z.B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl- und 2-Ethylhexylester der aufgeführten Säuren. Ebenfalls einsetzbar sind auch die entsprechenden Salze der aufgeführten Carbonsäuren, etwa die Natrium-, Kalium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Zink- und Ammoniumsalze. Bevorzugt eingesetzt werden die Carbonsäuren und ihre Anhydride.

Weiterhin können bei der Copolymerisation noch weitere, mit Ethylen und den ungesättigten Carbonylverbindungen copolymerisierbare Monomere eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Alphaolefine mit 3 bis 10 C-Atomen, Vinylacetat und Vinylpropionat.

Die Mengen der eingesetzten Monomeren werden dabei so gewählt, daß das entstehende Polymer einen Carboxylgruppengehalt von 0,1 bis 30 Gew.-% bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% aufweist.

Geeignete Propfcopolymere sind herstellbar durch Pfropfung von mindestens einem Polymer aus der Gruppe der Polyolefine mit bis 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren mindestens eines Monomeren aus der Gruppe der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, deren Anhydride, deren Estern oder Salzen in Gegenwart oder Abwesenheit von Peroxiden. In der DE-A-38 00 307 und der DE-A-36 39 564 werden geeignete Haftvermittler auf Basis von Pfropfcopolymerisaten sowie Verfahren zu deren Herstellung beschrieben.

Die als Haftvermittlerschicht eingesetzten Ionomeren sind herstellbar durch die bereits oben beschriebene Copolymerisation von Ethylen und ggf. weiteren Monomeren mit Salzen  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonsäuren oder  
5 durch partielle Neutralisation von den bereits oben beschriebenen carbonsäurehaltigen Co-, Ter- und Pfropfpolymeren mit Salzen, Oxiden und Hydroxiden von Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Calcium, Zink und Ammonium. Die Neutralisation kann in der Schmelze oder in  
10 der Lösung durchgeführt werden. Die Menge an basischer Verbindung wird dabei so gewählt, daß der Neutralisationsgrad des Polymers zwischen 0,1 und 99 %, bevorzugt zwischen 0,1 und 75 % und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 40 % liegt.

15 Besonders bevorzugt wird als Haftvermittler, der mit dem Polypropylen-Random-Copolymerisat coextrudiert wird, ein polarmodifiziertes, bevorzugt ein mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes, Polypropylen verwendet.

20 Die in Frage kommenden Klebstoffe werden durch Auftragen aus Lösungen oder Dispersionen in Wasser oder organischen Lösemitteln aufgebracht. Die Lösungen oder Dispersionen haben in der Regel einen Klebstoffgehalt  
25 von 5 bis 60 Gew.-%. Besonders geeignete Klebstoffe enthalten thermoplastische Harze, wie Celluloseester, Celluloseether, Acrylester, Polyamide, Polyurethane und Polyester, wärmehärtende Harze, wie Epoxidharze, Harnstoff-Formaldehydharze, Phenol-Formaldehyd-Harze und  
30 Melamin-Formaldehydharze. Bevorzugt wird als Klebstoff ein lösemittelhaltiger Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoff verwendet.

Als Metallbleche geeignet sind Bleche einer Stärke von  
35 0,04 bis 1 mm aus Schwarzblech, Weißblech, Aluminium

und verschiedenen Eisenlegierungen, die ggf. mit einer Passivierungsschicht auf Basis von Nickel-, Chrom- und Zinkverbindungen versehen sind.

- 5    Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polypropylenfolie auf das Metallblech auflaminiert, wobei zur Haftung der Folie auf dem Metall entweder ein lösemittelhaltiges oder wäßriges Klebemittel oder ein coextrudierter Haftvermittler verwendet wird. Die Herstellung  
10 der Metall-Kunststoffolie-Verbunde mittels Haftvermittler ist ein allgemein bekanntes Verfahren.

- Es wird dabei so vorgegangen, daß zunächst der thermoplastische Kunststoff und der Haftvermittler coextrudiert werden. Das Metallblech wird dann mit der coextrudierten Folie derart bedeckt, daß die Haftvermittlerschicht der Coexfolie die Metalloberfläche berührt. Durch Anwendung von Druck und Wärme wird entweder mittels einer temperierbaren Presse oder im Walzenspalt  
15 eines Walzwerkes oder Kalanders mittels temperierbarer Walzen der Polypropylendeckschicht-Haftvermittler-Metall-Verbund hergestellt. Der Druck und die Temperatur sind dabei so zu wählen, daß der Haftvermittler eine feste und stabile Verbindung mit der Metallfolie bzw. dem Metallblech eingeht und daß andererseits die  
20 thermoplastische Deckschicht möglichst nicht aufschmilzt. Nach dem Laminieren wird der Verbund auf Temperaturen von 0°C bis 25°C abgekühlt. Dabei wird bevorzugt so vorgegangen, daß der Verbund durch ein Kühlbad  
25 geleitet wird. Es ist aber auch möglich, die Lamine durch ein Luftgebläse abzukühlen.

- Die Herstellung des Metall-Kunststoffolie-Verbundes mittels eines lösemittelhaltigen oder wäßrigen Klebstoffes erfolgt derart, daß der Kleber auf ein Metall-  
35

blech appliziert wird, erhitzt wird, und die Kunststoffolie unter Anwendung von Druck und Wärme auf das Blech aufkaschiert wird.

- 5 Das Verkleben von Polypropylenfolie mittels eines wäßrigen oder lösemittelhaltigen Klebstoffes auf Metall kann auf langsam-laufenden Anlagen, d.h. bei Kaschiergeschwindigkeiten von 5 bis 60 m/min. bei Temperaturen unterhalb von 130°C stattfinden. Wenn das Auflaminieren
- 10 der Kunststoffolie auf das Metallblech bei Temperaturen unterhalb von 130°C stattfindet, ist es i. a. nicht nötig, den erhaltenen Metall-Kunststoffolie-Verbund abzukühlen, da kein Aufschmelzen der Polypropylen-Kunststoffolie erfolgt. Erfindungsgemäß wird jedoch
- 15 nach dem Auflaminieren der Kunststoffolie auf das Metallblech der erhaltene Metall-Kunststoffolie-Verbund auf Temperaturen von 0°C bis 25°C abgekühlt, wenn das Auflaminieren der Folie auf das Metallblech bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Polypropylen-
- 20 kunststoffolie, d. h. im allgemeinen oberhalb von 130°C erfolgt. Bei schnell-laufenden Anlagen wird mit Geschwindigkeiten zwischen 60 und 150 m/min. verklebt bzw. kaschiert, so daß erhöhte Temperaturen von etwa 180°C bis 220°C nötig sind zur Herstellung der Metall-
- 25 Kunststoffolie-Verbunde. In diesem Fall erfolgt erfindungsgemäß nach dem Auflaminieren der Folie auf das Metallblech und dem Erhitzen des Laminates ein Abschrecken des Verbundes auf Temperaturen von 0°C bis 25°C. Der Verbund wird beispielsweise abgeschreckt,
- 30 indem er durch ein Kühlbad geleitet wird.

Nach dem Kaschieren der Folie auf das Metallblech wird das Laminat auf Temperaturen von 0°C bis 25°C abgekühlt, wenn das Laminieren der Folie auf das Metall-



blech bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Polypropylens der Kunststoffolie erfolgt.

Das Abschrecken der Lamine kann zum Beispiel in einem

- 5    ~~Eis-Wasserbad bzw. Wasserbad erfolgen, durch das die~~  
Lamine bewegt werden. Des weiteren ist es, wie bereits erwähnt, möglich, die Metall-Kunststoff-Verbunde durch ein Luftgebläse abzukühlen.
- 10   Die Beschichtung des Metallblechs bzw. die thermoplastische Verbundfolie weist im allgemeinen eine Gesamttrockenfilmstärke von weniger als 500  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 10 bis 200  $\mu\text{m}$  auf. Die Stärke der Haftvermittlerschicht bzw. der Klebeschicht liegt dabei zwischen 0,5 und
- 15   100  $\mu\text{m}$ . Die Stärke der Deckschicht ergibt sich entsprechend zu Werten zwischen 10 und 499,5  $\mu\text{m}$ .

- Gemäß der vorliegenden Erfindung sind unter den Metall-Kunststoffolie-Verbunden auch Lamine zu verstehen, bei denen das Metallblech beidseitig mit einer
- 20   Polypropylenfolie beschichtet ist.

- Die Erfindung betrifft ebenfalls die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Metall-Kunststoffolie-Verbunde. Diese werden beispielsweise zu
- 25   Dosen, Gläserverschlüssen, Kronkorken- oder zu Ventiltellerträgern für Aerosoldosen gestanzt. Die Verbunde zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie keinerlei Weißbruch aufweisen. Wenn zum Vergleich die Polypropylenpolymerisate nach dem Austritt aus der Breit-
- 30   schlitzdüse des Extruders nicht auf Temperaturen von 0°C bis 15°C abgekühlt werden und wenn nach dem Auflaminieren der Folien auf das Metallblech bei Temperaturen oberhalb von 130°C nicht auf Temperaturen von 5°C

bis 25°C abgekühlt wird, weisen Folien der Metall-Kunststoff-Verbunde deutlichen Weißbruch auf.

- 5 Die erfindungsgemäßen Metall-Kunststoffolie-Verbunde werden zur Herstellung von Verpackungsbehältern eingesetzt, und zwar insbesondere zur Herstellung von Böden bzw. Deckeln von Dosen, Ventiltellern von Aerosoldosen sowie von Verschlüssen. Die Herstellung der Verschlus-
- 10 teile erfolgt nach den üblichen Methoden (vgl. beispielsweise VR-INTERPACK 1969, Seiten 600 - 606: W. Panknin, A. Breuer, M. Sodeik, "Abstreckziehen als Verfahren zum Herstellen von Dosen aus Weißblech"; SHEET METAL INDUSTRIES, Audust 1976: W. Panknin, CH.
- 15 Schneider, M. Sodeik, "Plastic Deformation of Tinplate in Can Manufacturing"; Verpackungs-Rundschau, Heft 4/1971, Seiten 450-458: M. Sodeik, I. Siewert, "Die nahtlose Dose aus Weißblech"; Verpackungs-Rundschau, Heft 11/1975, Seiten 1402 bis 1407: M. Sodeik, K. Haaß,
- 20 I. Siewert, "Herstellen von Dosen aus Weißblech durch Tiefziehen"; Arbeitsmappe für den Verpackungspraktiker, Metalle, Teil II, Gruppe 2, Weißblech, Lfd.-Nr. 220.042 bis 220.048 in neue Verpackung 12/87, Seite B 244 bis B 246 und neue Verpackung 1/88, Seiten B 247 bis B 250).
- 25 Bezüglich näherer Einzelheiten wird daher auf die Literatur verwiesen.

- Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungs-
- 30 beispielen näher erläutert:

Beispiel 1:

- Ein handelsübliches Polypropylen-Copolymerisat (Handelsname Novolen® 3225 MCX der Firma BASF AG) wird mit
- 35

einem handelsüblichen Haftvermittler auf Basis von mit Maleinsäureanhydrid gepfropftem Polypropylen (Handelsbezeichnung Modic P 301 der Firma Mitsubishi Chemical Ind.) auf einer Breitschlitzdüsenextrusionsanlage

5 coextrudiert.

Beide Materialien werden in Granulatform verwendet. Der Hauptextruder ist ein 90 mm  $\phi$  25 D Extruder der Firma Barmag, der Coextruder ist ein 45 mm  $\phi$  25 D Extruder der Firma Schwabedhan. Die Buchse des Hauptextruders ist geglättet, während die Buchse des Coextruders genutet ist. Die Massetemperatur des Polypropylens Novolen 3225 MCX beträgt 260°C, die des Haftvermittlers 232°C. Der Massedruck des Novolens beträgt 60 bar, der des Haftvermittlers 35 bar. Die Zonentemperaturen des Hauptextruders liegen zwischen 210°C und 235°C, die des Coextruders zwischen 180°C und 210°C. Die mit Wasser gekühlte Chill-Roll-Kühlwalze hat eine Temperatur von 10°C. Die Schichtdicke der Polypropylenträgerfolie beträgt 40  $\mu$ m, die der Haftvermittlerfolie 10  $\mu$ m. Es wird ein Luftrakel mit 60 mbar betrieben.

Mit Hilfe temperierbarer Walzen, die eine Temperatur von 30°C aufweisen, wird die coextrudierte Folie auf ein auf 170°C erhitztes Metallblech kaschiert. Das erhaltene Laminat wird anschließend durch ein Wasserbad, welches eine Temperatur von 16°C aufweist, geleitet.

Der erhaltene Metall-Kunststoffolie-Verbund wird gestanzt. Er ist weißbruchfrei.

30

#### Beispiel 2:

Das Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß bei der Breitschlitzdüsenextrusion die coextrudierte

35

Folie nach dem Austritt aus der Breitschlitzdüse auf 20°C abgekühlt wird. Der erhaltene Metall-Kunststoff-Verbund weist nach dem Stanzen Weißbruch auf.

5 Beispiel 3:

Das unter der Handelsbezeichnung Novolen<sup>®</sup> 3225 MCX (BASF AG) erhältliche Polypropylen-Copolymerisat wird auf einer Breitschlitzdüsenextrusionsanlage der Firma  
10 Barmag (90 mm  $\phi$  25 D) extrudiert. Das Polypropylen wird in Granulatform eingesetzt. Die Buchse des Extruders ist geglättet. Die Massetemperatur des Polypropylen-Kunststoffs beträgt 260°C, der Massedruck beträgt 60 bar. Die Zonentemperaturen des Extruders liegen  
15 zwischen 210°C und 235°C. Nach dem Austritt aus der Breitschlitzdüse wird die Folie mit Hilfe einer mit Wasser gekühlten Kühlwalze auf 8°C abgekühlt. Die Schichtdicke der Polypropylenfolie beträgt 80  $\mu$ m. Es wird ein Luftrakel mit 60 mbar betrieben.

20

In 6 bis 8  $\mu$ m Naßfilmstärke wird ein handelsüblicher lösemittelhaltiger Zweikomponenten-Polyurethankleber durch Rollen auf ein Metallblech aufgebracht und durch einen Ofen mit einer Temperatur von etwa 180°C gefah-  
25 ren. Die Polypropylenfolie wird auf die Metallfolie, auf die der Kleber aufgebracht ist, kaschiert bei einer Temperatur von 110°C. Der erhaltene Metall-Kunststoffolie-Verbund wird gestanzt. Er ist völlig weißbruchfrei.

30

Beispiel 4:

Beispiel 3 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß das Kaschieren der Polypropylenfolie auf das Metallblech

bei einer Temperatur von 180°C durchgeführt wird. Der erhaltene Verbund weist nach dem Stanzen Weißbruch auf.

---

5    Beispiel 5:

Beispiel 3 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß das Kaschieren der Polypropylenfolie auf das Metallblech bei einer Temperatur von 180°C durchgeführt wird. Der erhaltene Metall-Kunststoff-Verbund wird nach dem Kaschiervorgang durch ein Wasserbad, welches eine Temperatur von 10°C aufweist, bewegt. Das erhaltene Laminat ist nach dem Stanzen weißbruchfrei.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines Metall-Kunststoffo-  
5 lie-Verbundes durch Breitschlitzdüsenextrusion von  
statistischem Polypropylencopolymerisat zu einer  
Kunststoffolie, wobei nach dem Austritt des Poly-  
propylens aus der Breitschlitzdüse mittels Kühl-  
walzen abgekühlt wird und die erhaltene Kunst-  
10 stoffolie auf mindestens eine der Hauptoberflächen  
eines Metallblechs auflaminiert wird, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß das Polypropylencopolymerisat  
direkt nach dem Austritt aus der Breitschlitzdüse  
des Extruders auf Temperaturen zwischen 0°C und  
15 15°C abgeschreckt wird und nach dem Auflaminieren  
der Kunststoffolie auf das Metallblech mittels  
eines lösemittelhaltigen oder wäßrigen Klebstoffes  
der erhaltene Metall-Kunststoffolie-Verbund auf  
Temperaturen von 0°C bis 25°C abgekühlt wird, wenn  
20 das Laminieren der Folie auf das Metallblech bei  
Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Poly-  
propylencopolymerisats der Kunststoffolie erfolgt,  
bzw. nach dem Auflaminieren der Kunststoffolie auf  
das Metallblech mittels eines coextrudierten Haft-  
25 vermittlers der erhaltene Metall-Kunststoffolie-  
Verbund auf Temperaturen von 0°C bis 25°C abgekühlt  
wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet  
30 ist, daß das Polypropylencopolymerisat direkt und  
dem Austritt aus der Breitschlitzdüse des Extruders  
auf Temperaturen im Bereich von 5°C bis 10°C abge-  
schreckt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polypropylen-Kunststoffolie eine Monofolie ist, die mittels eines lösemittelhaltigen Polyurethan-Klebstoffs auf das Metallblech auflaminiert wird.
- 
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polypropylen-Kunststoff zusammen mit einem Haftvermittler aus polarmodifiziertem Polypropylen coextrudiert wird und die Coexfolie anschließend auf das Metallblech auflaminiert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das statistische Polypropylen-copolymerisat erhältlich ist aus 1 bis 4 Gew.-% Ethylen und 99 bis 96 Gew.-% Propylen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerenzusammensetzung.
6. Metall-Kunststoffolie-Verbund, hergestellt nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5.
7. Verwendung der Metall-Kunststoffolie-Verbundes nach Anspruch 6 zur Herstellung von Verpackungsbehältern.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01371

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B 31/00; B32B 31/30; B32B 15/08  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>5</sup> B32B ; B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 312 309 (MB GROUP PLC) 19 April 1989 cited in the application see page 2, line 35 - line 37 see page 4, line 30 - line 31 see page 5, line 39 - line 44 see abstract	1-7
A	US, A, 3 361 728 (COEN ET AL.) 2 January 1968 see column 1, line 66 - line 72	1,2
A	EP, A, 0 135 628 (IDEMITSU PETROCHEMICAL) 3 April 1985 see page 3, line 13 - page 4, line 3 see page 9, line 10 - line 22	1,2
A	US, T, 104 502 (LIU) 7 August 1984	1-7
A	DATABASE WPI week 9018, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-137000 & JP, A, 2 086 433 (SUMITOMO LIGHT META) 27 March 1990 see abstract	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 September 1993 (07.09.93)

Date of mailing of the international search report

17 September 1993 (17.09.93)

Name and mailing address of the ISA:

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer:

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01371

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 312 307 (MB GROUP PLC) 19 April 1989 see page 2, line 50 - line 51; claim 24 --	1,5
A	DATABASE WPI week 8832, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-225020 & JP, A, 63 160 835 (MITSUBISHI PETROCHEM.) 4 July 1988 see abstract -- -----	3

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301371  
SA 74838

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

07/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0312309	19-04-89	AU-B- 606479	07-02-91
		AU-A- 2555888	02-05-89
		DE-A- 3867415	13-02-92
		WO-A- 8903301	20-04-89
		GB-A, B 2211140	28-06-89
		JP-T- 2501642	07-06-90
		US-A- 5238517	24-08-93
-----			
US-A-3361728		NL-A- 293193	
-----			
EP-A-0135628	03-04-85	None	
-----			
US-T-104502		None	
-----			
EP-A-0312307	19-04-89	AU-B- 602267	04-10-90
		AU-A- 2555688	02-05-89
		CA-A- 1299478	28-04-92
		DE-A- 3867414	13-02-92
		WO-A- 8903307	20-04-89
		GB-A, B 2211138	28-06-89
		JP-T- 2501643	07-06-90
		US-A- 4945008	31-07-90
-----			

<b>I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 B32B31/00; B32B31/30; B32B15/08		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	B32B ; B29C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	EP,A,0 312 309 (MB GROUP PLC) 19. April 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 35 - Zeile 37 siehe Seite 4, Zeile 30 - Zeile 31 siehe Seite 5, Zeile 39 - Zeile 44 siehe Zusammenfassung ---	1-7
A	US,A,3 361 728 (COEN ET AL.) 2. Januar 1968 siehe Spalte 1, Zeile 66 - Zeile 72 ---	1,2
A	EP,A,0 135 628 (IDEMITSU PETROCHEMICAL) 3. April 1985 siehe Seite 3, Zeile 13 - Seite 4, Zeile 3 siehe Seite 9, Zeile 10 - Zeile 22 ---	1,2
		-/--
<sup>9</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
07. SEPTEMBER 1993		17. 09. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		ATTALLA G.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 3)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,T,104 502 (LIU) 7. August 1984 ---	1-7
A	DATABASE WPI Week 9018, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-137000 & JP,A,2 086 433 (SUMITOMO LIGHT META.) 27. März 1990 siehe Zusammenfassung ---	1-7
A	EP,A,0 312 307 (MB GROUP PLC) 19. April 1989 siehe Seite 2, Zeile 50 - Zeile 51; Anspruch 24 ---	1,5
A	DATABASE WPI Week 8832, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-225020 & JP,A,63 160 835 (MITSUBISHI PETROCHEM.) 4. Juli 1988 siehe Zusammenfassung -----	3

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9301371  
SA 74838

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07/09/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0312309	19-04-89	AU-B- 606479	07-02-91
		AU-A- 2555888	02-05-89
		DE-A- 3867415	13-02-92
		WO-A- 8903301	20-04-89
		GB-A, B 2211140	28-06-89
		JP-T- 2501642	07-06-90
		US-A- 5238517	24-08-93
-----			
US-A-3361728		NL-A- 293193	
-----			
EP-A-0135628	03-04-85	Keine	
-----			
US-T-104502		Keine	
-----			
EP-A-0312307	19-04-89	AU-B- 602267	04-10-90
		AU-A- 2555688	02-05-89
		CA-A- 1299478	28-04-92
		DE-A- 3867414	13-02-92
		WO-A- 8903307	20-04-89
		GB-A, B 2211138	28-06-89
		JP-T- 2501643	07-06-90
US-A- 4945008	31-07-90		
-----			

EPO FORM P0473

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**